



特 許 願 (2)

昭和48年 10月 21日

特許庁長官 齊 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

強化ゴム系フォトレジスト組成物

2. 発 明 者

岡山県倉敷市瀬戸東青江2047の1  
山 田 邦 武

(ほか3名)

3. 特許出願人

倉敷市瀬戸1621番地  
(108) 株式会社 ク ラ レ  
代表取締役 仙 石 泰

4. 代 理 人

大阪市北区梅田8番地 新阪急ビル  
(6747) 株式会社 ク ラ レ 内  
電話大阪 06 (346) 1351 (代表)  
カニ士本多 堅  
(東京連絡先)  
株式会社クラレ東京支社支社長付  
電話東京 03 (272) 0311 (代表)



特許庁

明 細 書

1. 発明の名称

強化ゴム系フォトレジスト組成物

2. 特許請求の範囲

マレイン化もしくはエポキシ化した強化ゴムと  
ジアジド系光架橋剤とからなる強化ゴム系フォト  
レジスト組成物。

3. 発明の詳細を説明

本発明は、フォトレジスト組成物が塗布される  
基材に対して改良された密着性を有する強化ゴム  
—ジアジド系フォトレジスト組成物に関する。

写真技術により、特定の部分に活性溶剤に耐え  
る保護皮膜を形成し、それ以外の部分を活性溶剤  
により溶解除去するフォトリソングの技術は、  
近年精密加工法として種々の技術分野で利用され  
ている。特にエレクトロニクスの分野では広く取  
り入れられ、プリント回路、カラーテレビのレヤ  
ド—マスクの製作、トランジスタ、集積回路(IC)  
などの製造に使用されている。なかでもトランジ  
スタとICの製造においてフォトリソング技術

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 50-72702

④3公開日 昭50.(1975) 6.16

②特願昭 48-123027

②出願日 昭48.(1973) 10.31

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号 6023 58

7265 46 6650 57

6906 46

⑤2日本分類

116 A415  
103 B1  
25(B)B2  
59 G4

⑤1 Int. Cl<sup>2</sup>

G03C 1/70  
B41D 7/00  
C08C 19/00  
H05K 1/00  
C09K 13/00

が特に重要視されている。

フォトリソング技術において、薬液に耐える  
保護皮膜(フォトレジスト)に要求される点とし  
ては、基材に強固に付着し、均一で、ピンホール  
がなく、耐蝕性が強いことである。従来、フォト  
レジストとして、ポリ性皮膜ビニル系、強化ゴム  
—ジアジド系およびキノニアジド系などが知られ  
ているが、現在IC製造用として主として使用さ  
れているのは、上述の性能を比較的満たしている  
強化ゴム—ジアジド系のものである。ICを製造  
する際にフォトレジストは、基材たとえばシリコ  
ンの表面を酸化して得られた酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)  
の活性溶剤に対する保護皮膜として用いられる。  
現在一般に使用されているフォトレジストでは、  
マスクを施された基材を活性溶剤でエッチングす  
る際に、第1図に示したように、フォトレジスト  
皮膜が基材表面からめくれ易いことが観察されて  
いる。

このことは、レジスト皮膜と基材との結合力が、  
活性溶剤と基材との結合力より弱い時に起こるも

のと考えられ、アンダーカットの原因となつてゐる。アンダーカットが起これば、必要な部分まで活性溶剤により除去され、不合格製品となる。このため、ある程度のアンダーカットを見込んでパターンを作つてゐるのが現状である。しかしながらエレクトロニクス技術の急速な発展にともない、ICはますます集積度を上げ、LSIやMOS型ICの開発が進み、より高性能のフォトレジストが望まれており、特に前述のアンダーカットの可能を限り小さいものが求められている。IC用フォトレジストの基材である酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)の表面は、微量の水分と反応してシラノール(SiOH)のようになつてゐるといわれている。そのため無極性の環化ゴムをレジストとして用いた場合には、極性基であるOHとの相互作用がほとんどなく、環化ゴムの分子量、二重結含量、分子量分布等を變えても、現在の環化ゴムより酸化シリコンへの密着性が大きく改良される可能性は少ないと考えられる。現在までに、環化ゴム系フォトレジストの基材、例えば酸化シリコン等に対する密着性の

改良方法としては、基材の表面に密着性改良のための物質を塗布したのち、フォトレジストを塗布する方法や、フォトレジスト中に密着性改良のための物質を添加する方法が提案されている。しかしながら、前者の方法では作業の工程が増えるという欠点があり、また添加や塗布する物質が高価であつたり、有毒であつたりして、必ずしも充分満足すべきものではない。

本発明は、上期問題を解決し、基材とくに表面がシラノール状の酸化シリコンに対する密着性を改善した環化ゴム系フォトレジストを明らかにするものである。すなわち本発明によれば、マレイン化もしくはエポキシ化した環化ゴムとジアジド系光架橋剤とからなる、基材に対する密着性の改善された環化ゴム系フォトレジスト組成物が提供される。

環化ゴムは、公知のように、天然ゴム、ジエン系合成ゴム例えばポリイソブレン、ポリブタジエン、共役ジエンと他の不飽和単量体例えばスチレン、メチルスチレン、アクリロニトリル、アクリ

ル酸メチル、メタアクリル酸メチル等との共重合体に、塩化鉄、塩化アルミニウム、四塩化錫、四塩化チタン、三臭化ビスマス、五塩化アンチモン、三弗化硼素、三塩化硼素、五塩化磷等の気体、液体、固体の環化剤を作用させることによつて得られる。本発明で使用するマレイン化あるいはエポキシ化した環化ゴムの調製に使用する環化ゴムとしては、フォトレジスト用に通常使用されているものをそのまま用いるのが好ましいが、一般にトルエン中30℃における極限粘度(η)0.1~2.0(dl/g)、不飽和度20~70%の環化ゴムが使用可能である。

本発明において使用されるマレイン化した環化ゴムは、①環化ゴムを無水マレイン酸と反応させて得られる環化ゴム-無水マレイン酸付加物、②こうして環化ゴムに導入された無水マレイン酸を必要に応じてトリトルエンスルホン酸のよゐな触媒の存在下、メタノール、エタノール、ローブタンノール等のアルコール、またはアンモニア、ローブピルアミン等のアミン類と加熱反応させて、

無水マレイン酸に基づくカルボキシル基の一方または両方を、対応するエステルに形にしたもの、またはアミド化、イミド化したもの、③環化ゴムに導入された無水マレイン酸の酸無水物基を加水分解して遊離のカルボキシル基あるいはその金属塩としたもの、および③アルキル置換無水マレイン酸、エステル化無水マレイン酸、アミド化無水マレイン酸、マレイミドのよゐな無水マレイン酸誘導体を環化ゴムに反応させたものを包含する。環化ゴムと無水マレイン酸またはその誘導体との反応は、通常のゴムと無水マレイン酸との反応(例えば米国特許第2,662,874号、特公昭47-26167号)と同様に行なうことができる。

ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、あるいは芳香族炭化水素とローヘキサン、ローヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素との混合物を溶媒として、ラジカル発生触媒の存在下、温度40~100℃で溶液状で反応を行なうのが特に好ましい。ラジカル発生触媒としては、ビニル化合物の通常のラジカル重合に使用されているものを

用いることができる。

また本発明で使用するエポキシ化した硬化ゴムは、ベンゼン、トルエン、クロロホルム、ローヘキサン等の不活性溶媒中硬化ゴムに過酢酸、過安息香酸等の有機パーオキシド類、マープテルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等の有機ヒドロパーオキシド類、過酸化水素等のヒドロパーオキシドを常法により反応させることによつて得られる。またエポキシ基を有する不飽和化合物例えばブタジエンモノオキシド、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート等をラジカル発生触媒の存在下で反応させることによつても、側鎖にエポキシ基を有する硬化ゴムを得ることができる。

本発明において、上記変性硬化ゴム中の無水マレイン酸またはその誘導体の付加量は、硬化ゴム100gあたり $5 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-3}$ モルが適当であり、またエポキシ基( $\text{O}-\text{O}$ )の含量は、該ゴム100gあたり $5 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-3}$ モルが適当である。該変性硬化ゴムは、それ単独で使用してもよ

く、変性していない硬化ゴムと混合して使用してもよい。

本発明のフォトレジスト組成物の製造にあたり、光架着剤としてのジアジドは、一般に硬化ゴムージアジド系フォトレジストの光架着剤として使用されているアリールビスジアジドが、通常の使用量の範囲で用いられる。典型的なものとしては、4,4'-ジアジドステルベン、2,6-ビス(4-ジアジドペンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、p-フェニレンービスアジド等である。

本発明のフォトレジストは、単に基材に対する接着性が著しく向上しているばかりでなく、感光度、耐腐蝕剤性にも優れており、その優れた接着性、耐腐蝕剤性、感光度のために、特に半導体ICの製造の際の歩留りの向上、集積密度の向上に大きく寄与するものである。

以下に実施例により本発明を具体的に説明する。  
実施例1

#### (1) 硬化ゴム(I)の製造

素練りしたシス-1,4-ポリイソプレン(クラ

レイソブレン特製無酸素クラブレンIB-10) 10.0gをキシレン190℃に溶解し、p-トルエンスルホン酸0.5gを加えて、90~100℃で窒素雰囲気中1時間攪拌した。室温まで冷却したのち炭酸カルシウムを加えて反応を停止させた。反応液を遠心分離機にかけ、上澄み液を多量のアセトン中に注ぎ、生成した沈殿を減圧下、室温で乾燥した。得られた硬化ゴム(I)は不飽和度4.4%、動態粘度(η)(トルエン中30℃)0.70(dL/g)であつた。

#### (2) 硬化ゴム-無水マレイン酸付加物の製造

前記(1)で得られた硬化ゴム(I) 2.0gをキシレン48℃に溶解したのち、無水マレイン酸0.2gを添加し、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.004gを加え、窒素雰囲気中90℃で5時間反応した。反応混合物をアセトン中に投入し、沈殿を分別して減圧下室温で乾燥した。反応生成物をベンゼンに溶解し、エタノール-ベンゼン混合溶媒(1:4容量比)の水酸化ナトリウム溶液を用いて、フェノールフタレインを指示薬として滴定し、無水

マレイン酸の付加量を測定した。無水マレイン酸の付加量は硬化ゴム100gあたり $6 \times 10^{-3}$ モルであつた。

#### (3) 硬化ゴム-マレインイミド付加物の製造

(1)で得られた硬化ゴム(I) 2.0gをキシレン48℃に溶解したのちマレインイミド0.2gを添加し、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.004gを加え、窒素雰囲気中90℃で5時間反応した。反応混合物を多量のメタノール中に投入して沈殿を分別し、減圧下室温で乾燥した。

#### (4) 硬化ゴム(II)の製造

素練りしたシス-1,4-ポリイソブレン(クラレイソブレン特製クラブレンIB-10) 10.0gをキシレン190℃に溶解したのちp-トルエンスルホン酸0.5gを加え、窒素雰囲気中100℃で5時間攪拌した。室温まで冷却したのち炭酸カルシウムを加えて反応を停止した。反応液を遠心分離機にかけ、上澄み液を多量のアセトン中に注ぎ、生成した沈殿を分別し、減圧下室温で乾燥した。得られた硬化ゴム(II)は不飽和度4.5%、動態粘度(η)(npr/o)

1.1 (0.3 g / 100 ml エン、30℃) で  
あつた。

#### (9) エポキシ硬化樹脂の製造

(4) で得られた硬化ゴム (1) 1.5 g をベンゼン 100  
ml に溶解し、エポキシ過安息香酸 0.25 g を加  
えて室温で 7 時間攪拌した。次いで多量のアセト  
ン中に注いで沈殿を分別し、減圧下室温で乾燥し  
た。

前記 (1) ~ (5) で得られた硬化ゴム (1)、(1) および変  
性硬化ゴムをそれぞれキシレンに溶解し、光硬化  
剤として 2,6-ビス(4-アジドベンジリデン)  
-4-メチルシクロヘキサノンと硬化ゴムに対し  
て 5 重量部加えてフォトリソ液とし、スラ  
イドガラスにスピンナーで塗布し、乾燥して厚さ  
0.6 μm の被膜とした。90℃ で 15 分間ブレー  
キングし、ネガマスクを通して 250 ワット超高圧  
水銀灯 (ウシオ電気製) にて所定時間露光した。  
キシレン中で 1 分間現像した。現像後乾燥し、120  
℃ で 20 分間ポストブレーキングした。

得られたレジスト被膜を 0.5 希フッ化水素酸

特開 昭 50-72702 (4)

(フッ化アンモニウムを含む) 中に室温にて 50  
分間浸漬を行なつたところ、レジスト被膜の腐蝕  
蝕性は、前記 (2)、(3) および (5) で得られた変性硬  
化ゴムを使用した場合と、(1) および (4) で得られた  
未変性硬化ゴムを使用した場合とも優れており、  
両者にはほとんど差がみられなかつた。アンダー  
カット巾について測定した結果を表 1 に示す。

表 1 フッ化水素酸中への 30 分間

浸漬によるアンダーカットイング

試料	(1) (未処理)	(2) (マレイン化)	(3) (マレイミド化)	(4) (未処理)	(5) (エポキシ化)
アンダーカット 巾 (μ)	6.1	4.7	4.8	6.3	4.9

前記 (1) および (4) で得られた未変性の硬化ゴムを  
ベースポリマーとした場合と比較すると、(2)、(3)  
および (5) で得られた変性硬化ゴムをベースポリマ  
ーとして使用した場合には、基材に対する密着性  
が著しく向上していることがわかる。

なお、アンダーカット巾の測定は次のようにし

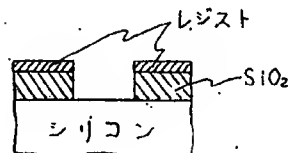
て行なつた。紫外線露光用スライドガラス (マツ  
チダガラス社製) に、フォトリソ液を塗布し、厚さ  
0.6 μm の皮膜とした。前述のようにして  
パターンを作成し、0.5 希フッ化水素酸 (フッ化  
アンモニウムを含む) 中に室温で 50 分間浸漬し  
てエッチングを行なつた。エッチング前後のパタ  
ーンを顕微鏡で観察してアンダーカット巾を測定  
した。

#### 4. 断面の図を説明

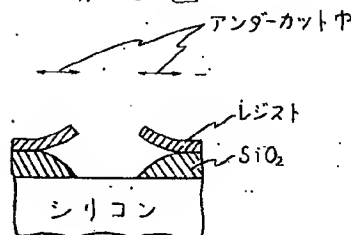
第 1 図は、エッチングに際し、フォトリソ液  
皮膜が基材に強固に付着している良好な状態を示  
し、第 2 図は該皮膜が基材表面からめくれている  
不良な状態を示す断面略図である。

特許出願人 株式会社 ケーブル  
代理人 弁理士 本多 豊

第 1 図



第 2 図



5. 添付書類の目録

- (1) 副 本 1 通
- (2) 明 細 書 1 通
- (3) 委 任 状 1 通
- (4) 図 面 1 葉

6. 前記以外の発明者

ナラシキシオ ス  
岡山県倉敷市酒津 1 6 2 5  
イナ ダ コウ タロウ  
池 田 耕 太 郎

オカヤマシ ノブトモ  
岡山市尾友 1 8 9 の 9  
イマ イ ヤロ カズ  
今 井 清 和

ネ ヤ ガワシ ミ イ オカ  
大阪府寝屋川市三井が丘 1 の 8  
イ ズ ミ マサ ノリ  
和 泉 正 嗣

<Publication No. JP-A No.50-72702>

Title "Cyclized Rubber Photoresist Composition"

Page 2 right upper column line 17 to page 3 right upper column line 2

As generally known, cyclized rubbers can be obtained by applying a cyclizing agent of a gas, liquid, or a solid substance such as ferric chloride, aluminum chloride, tetrachloride tin, tetrachloride titanium, bismuth tribromide, antimony pentachloride, boron trifluoride, boron trichloride, and phosphoric chloride to a copolymer of: a natural rubber or a diene synthesized rubber such as polyisoprene, polybutadiene or a conjugated diene, and another unsaturated monomer such as styrene, methylstyrene, acrylonitrile, methyl acrylate and methyl methacrylate. As a cyclized rubber used for the preparation of the malleine reacted or epoxidized cyclized rubber of the present invention, it is preferable to use one generally used for photoresist. In general, a cyclized rubber having a limiting viscosity ( $\eta$ ) of 0.1 to 2.0 (dl/g) and an unsaturation degree of 20 to 70 % in toluene at 30 °C can be used.

The malleine reacted cyclized rubber used in the present invention includes the followings: (1) an adduct of cyclized rubber-maleic anhydride obtained by reacting a cyclized rubber with maleic anhydride; (2) a substance obtained by heating and reacting the maleic anhydride thereby introduced into the cyclized rubber with an alcohol such as methanol, ethanol or n-butanol, or with ammonia, or amines such as n-propylamine, under the presence of a catalyst such as n-toluenesulfon if needed, and by amidating/imidating/making one side or both sides of a carboxyl group based on the maleic anhydride into a structure of an ester corresponding thereto; (3) a substance in which an acid anhydride group of the maleic anhydride introduced into the cyclized rubber is hydrolyzed and made into a free carboxyl group or a metal group thereof; and (4) a

substance obtained by reacting the cyclized rubber with maleic anhydride derivative such as alkyl-substituted acid anhydride, esterified acid anhydride, amidated acid anhydride, or maleimide. The reaction between the cyclized rubber and a maleic anhydride or a derivative thereof can be conducted simultaneously to the reaction between a normal rubber and maleic anhydride (see for example US Patent No. 2,622,874 and Japanese Patent Application Publication Laid-Open No. SHO 47(1972)-26167).

It is particularly preferable to carry out the reaction in a solution status at temperature of 40 to 100 °C under a presence of a radical generating catalyst with a an aromatic hydrocarbon such as benzene, toluene and xylene as a solvent, or with a mixture of an aromatic hydrocarbon and a saturated aliphatic acid hydrocarbon such as n- hexane and n- heptanes as a solvent. As a radical generating catalyst, a vinyl compound generally used for radical polymerization can be used.

Further, the epoxidized cyclized rubber used in the present invention can be obtained by reacting through a conventional means a cyclized rubber in an inert solvent such as benzene, toluene, chloroform and n- hexane, with an organic peroxides such as acetyl hydroperoxide and perbenzoic acid; an organic hydroperoxides such as t- butylhydroperoxide, cumene hydroperoxide; and a hydroperoxide such as hydrogen peroxide. A cyclized rubber having an epoxy group in its side chain can also be obtained by reacting an unsaturated compound having an epoxy group such as butadiene monoxide, allyl glycidyl ether and glycidyl acrylate under a presence of a radical generating catalyst.

In the present invention, the amount of the acid anhydride or a derivative thereof added in the above-mentioned modified cyclized rubber is suitably  $5 \times 10^{-4}$  to  $4 \times 10^{-8}$  mol per 100 g of the cyclized rubber, and the amount of an epoxy group



is suitably  $5 \times 10^{-4}$  to  $8 \times 10^{-8}$  mol per 100 g of the

cyclized rubber. The modified cyclized rubber can be used alone or in combination with an unmodified cyclized rubber.